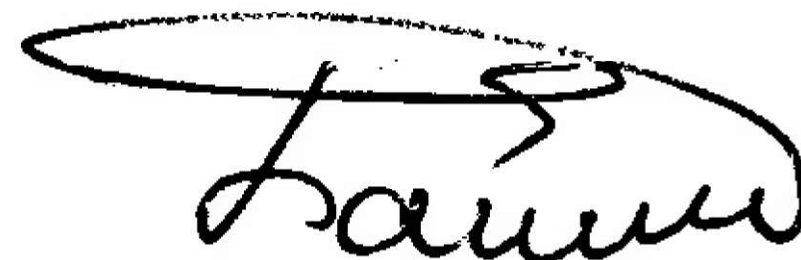


0-732833-1

На правах рукописи



БАЙМУХАМЕТОВ ФАНИЛЬ ЗАУДЯТОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕРВИЧНЫХ ФОСФИНОВ И
АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ АТОМЕ ФОСФОРА**

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание
ученой степени кандидата
химических наук

КАЗАНЬ – 2002

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Балуева А.С.

Научный консультант:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Никонов Г.Н.

Официальные
оппоненты:

доктор химических наук,
профессор,
заведующий лабораторией
Пудовик М.А.

доктор химических наук,
профессор
Коновалова И.В.

Ведущая организация: Казанский государственный технологический университет

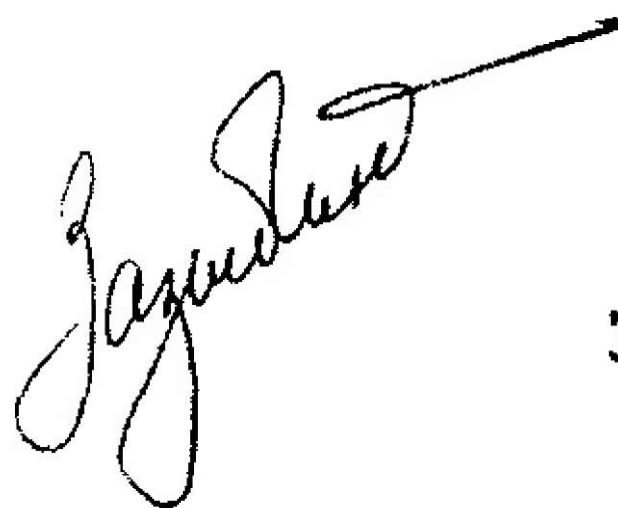
Защита диссертации состоится "21" ноября 2002 г. в "14" часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан "10" сентября 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
кандидат химических наук



Зазыбин А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Большое внимание в элементоорганической, фосфорорганической химии уделяется функционально замещенным фосфинам и использованию полифункциональных соединений, поскольку введение функциональных дополнительных групп способно придать соединениям новые свойства. Одним из важных классов соединений являются циклические аминотетрафосфины. Они содержат в молекуле несколько донорных гетероатомов и представляют интерес как удобные объекты для конформационного анализа, изучения внутримолекулярных взаимодействий, модели для обнаружения и проверки спектральных закономерностей и т.д. Практический интерес к данным соединениям обусловлен тем, что они представляют собой полифункциональные лиганды с различными элементами жесткости в структуре, предполагающими специфическое взаимодействие с центральным ионом металла. Для некоторых металлокомплексов обнаружена каталитическая активность в реакциях гидрирования, среди производных аминотетрафосфинов найдены вещества с высокой биологической активностью. До сих пор функционализированные заместители вводились исключительно к атомам азота. Введение подобных заместителей к атомам фосфора аминотетрафосфинов, представляет интерес как с точки зрения конформационного поведения и комплексообразующих свойств этих фосфинов, так и для модификации их химических и физических свойств: например, введение непредельных заместителей дает потенциальную возможность синтеза разветвленных соединений и встраивания аминотетрафосфинов в органические полимеры, введение гидрофильных групп может привести к водорастворимым соединениям.

Целью работы является разработка методов синтеза новых функционализированных первичных фосфинов, содержащих непредельные и фенольные группы, а также первичных полифосфинов, получение на их основе ациклических и циклических аминотетрафосфинов с функционализированными заместителями при атомах фосфора и родственных соединений, изучение структуры и свойств последних, в частности их комплексообразующей способности по отношению к переходным металлам VIII группы и влиянию особенностей их строения на структуру и свойства металлокомплексов.

Научная новизна и основные положения, выносимые на защиту. Разработаны методы синтеза ранее неизвестных фосфонатов и первичных фосфинов, содержащих аллильные и фенольные группы, а именно - О,О-диэтил-(5-аллил-2-этоксibenзил)фосфоната, *n*-аллилоксибензилфосфоната, 5-аллил-2-этоксibenзилфосфина, *n*-гидроксibenзилфосфина, *n*-аллилоксибензилфосфина. Разработаны оптимальные методы синтеза оксиметильных производных новых первичных фосфинов.

Установлено, что фенилфосфин количественно присоединяется к аллилсодержащим фосфонатам в радикальных условиях. Оптимизированы условия реакций; восстановлением одного из аддуктов получен новый разветвленный фосфин - бис(3-фосфинопропил)фенилфосфин.

Установлено, что введение донорных заместителей в бензильную группу при атоме фосфора практически не влияет на реакционную способность соответствующих бис(оксиметил)бензилфосфинов по отношению к первичным аминам по сравнению с незамещенным бис(оксиметил)бензилфосфином. В отличие от этого, введение донорных алкокси- и окси-заместителей в *пара*-положение фенильной группы при атоме фосфора приводит к тому, что аминометилирование соответствующих бис(оксиметил)арил фосфинов протекает лишь со слабоосновным амином - пара-аминобензойной кислотой с образованием исключительно соответствующего 1,5,3,7-диазадифосфациклооктана.

Установлено, что бис(оксиметил)органилфосфины легко присоединяются по связи $C=N$ не только изоцианатов, но и изотиоцианатов и карбодимидов; при наличии в молекуле фенольной группы последняя присоединяется только по связи $C=N$ изоцианатов.

Изучены реакции комплексообразования полученных 1,3,5-диазафосфоринанов и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с производными $Ni(II)$ и $Pt(II)$. Установлено, что для 1,3,5-диазафосфоринанов строение комплексов определяется совокупностью двух факторов - стерического объема лиганда, имеющего промежуточное значение между величинами, характерными для больших и малых фосфиновых лигандов, и эффекта *транс*-влияния. В случае 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов образуются исключительно P,P' -хелатные комплексы с *цис*-конфигурацией центрального иона.

Практическая значимость работы. Разработанные в диссертационной работе методы синтеза новых первичных фосфинов, 1,3,5-диазафосфоринанов и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов, содержащих непредельные группы, водорастворимого 1,5,3,7-диазадифосфациклооктана, а также серии новых металлокомплексов с циклическими аминометилфосфинами могут составить основу для создания новых систем для катализа органических реакций (сополимеризации олефинов, гидрирования, гидроформилирования и т.п.). Они могут использоваться для синтеза биологически активных веществ, соединений, обладающих жидкокристаллическими свойствами, металлополимеров. Полученные результаты расширяют представление о химии циклических аминометилфосфинов, позволяют вести направленный синтез соединений этого класса. Разработка доступных методов получения новых функционализированных фосфонатов и первичных фосфинов дает возможность более широко использовать данные соединения в различных областях элементоорганического синтеза.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях ИОФХ им. А. Е. Арбузова КНЦ РАН (Казань, 1999, 2002); XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001); Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001); Первой Международной конференции по химии гетероциклических соединений "Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов" (Москва, 2001); I Форуме молодых ученых и специалистов Республики Татарстан (Казань, 2001).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы две статьи в сборнике научных статей, тезисы трех докладов на международных и российских конференциях; три статьи находятся в печати.

Структура и объем диссертации. Работа представлена на 146 страницах, содержит семь таблиц, пятнадцать рисунков и библиографию, включающую 108 наименований. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. В первой главе (литературный обзор) представлены данные о синтезе и свойствах разветвленных фосфинов, фосфонатов и оксиалкилфосфинов, их производных и характерных реакциях с образованием циклических аминокилфосфинов. Рассмотрено получение и строение комплексов циклических азотсодержащих фосфинов с переходными металлами. Во второй главе обсуждается синтез и свойства новых фосфинов, ди(аминометил)фосфинов, фосфорсодержащих гетероциклов, полученных на основе функционализированных фосфонатов, а также металлокомплексов новых аминометилфосфинов. Рассматриваются спектральные данные, характеристики и различные свойства полученных соединений. Третья глава представляет собой экспериментальную часть.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез и свойства новых первичных фосфинов и аминометилфосфинов.

Первоначальной задачей явилась разработка методов синтеза функциональнозамещенных первичных фосфинов: ненасыщенных и разветвленных первичных фосфинов, а также *n*-фосфинофенола. Аминометилфосфины на основе непредельных первичных фосфинов могли представлять интерес вследствие способности к сополимеризации с органическими мономерами; разветвленные фосфины – как исходные вещества для синтеза соединений с несколькими циклическими фосфорсодержащими фрагментами. Введение фенольной группы могло придать аминометилфосфинам и их металлокомплексам водорастворимость. В качестве ненасыщенных группировок, вводимых в

Для синтеза О,О-диэтил-(5-аллил-2-этоксипентил)фосфоната **2** и О,О-диэтил-(3-аллил-2-этоксипентил)фосфоната **4** были разработаны следующие многостадийные схемы с промежуточным образованием фосфорана **1**.



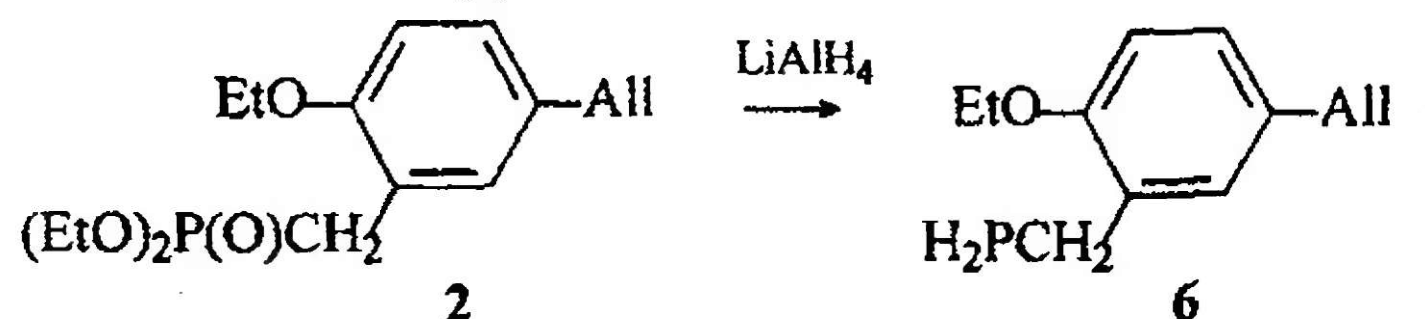
Эти соединения очищались от побочных продуктов – фосфаинданов 3 и 5



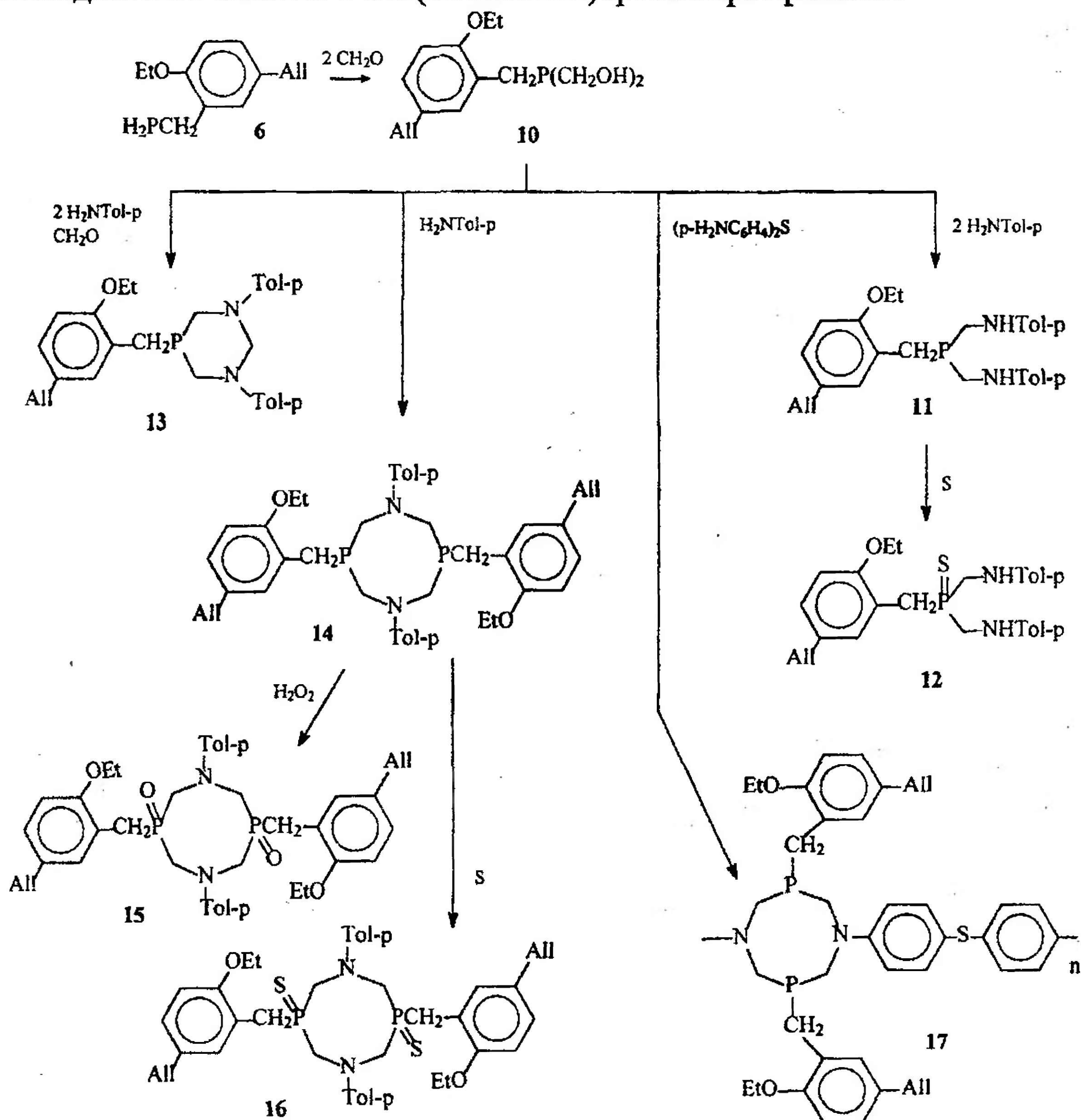
фракционированием в вакууме, однако полностью удалить эти соединения не удалось. При восстановлении полученных продуктов литийалюминийгидридом фосфаиндановый цикл наряду с RH_2 -группой может образовывать свободный фенольный гидроксил, являющийся

ингибитором в различных радикальных реакциях, что нежелательно. Поэтому для восстановления до первичного фосфина был выбран фосфонат 2, содержащий меньшее количество примеси — фосфиндана 3.

При восстановлении фосфоната 2, содержащего примесь фосфиндана 3 (соотношение 7:3), был получен 5-аллил-2-этоксibenзилфосфин 6, выделенный перегонкой в вакууме:



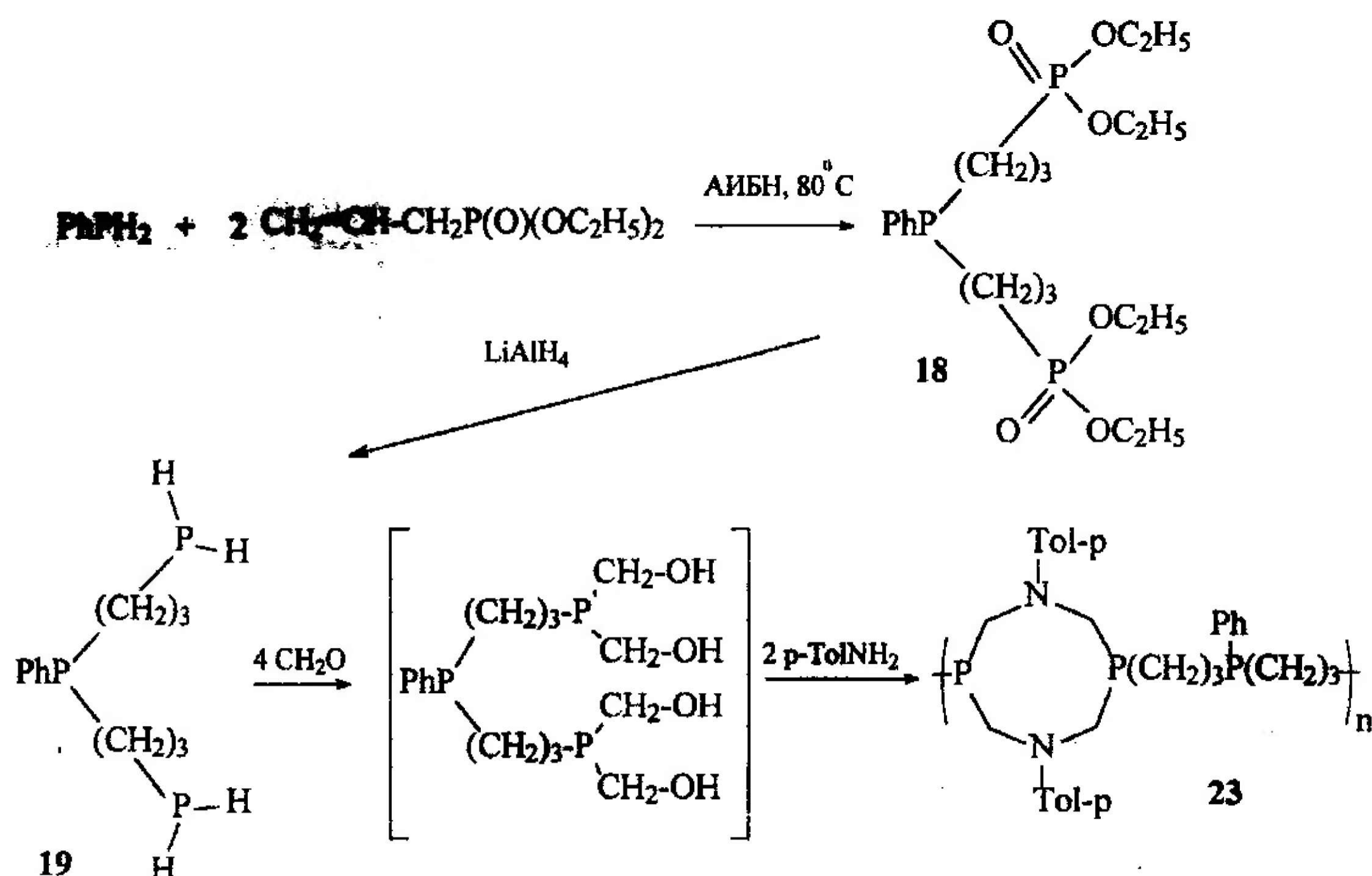
Основным методом получения аминометилфосфинов является взаимодействие аминов с бис(оксиметил)органилфосфинами.



Фосфин 6 при 110°C присоединяет два эквивалента параформа с образованием соответствующего бис(оксиметил)фосфин 10. Далее

взаимодействием соединения 10 с ароматическими аминами были получены ряд аминометилфосфинов и их производных 11-17, охарактеризованных данными ЯМР и ИК-спектроскопии и элементного анализа. Для соединения 13 химический сдвиг сигнала $\delta_P = -39.9$ м.д. значительно отличается от х.с. для известных ранее с арильным заместителем при атоме фосфора (около -60 м.д.), однако данные элементного анализа и спектров ИК- и ПМР свидетельствуют, что оно является соответствующим 1,3,5-диазафосфоринаном. Неэквивалентность метиленовых протонов гетероцикла в спектре ПМР говорит о том, что он находится в конформации кресла. Близость КССВ $^2J_{PH}$ для экваториального протона фрагмента $P-CH_2-N$ к значению, наблюдающемуся для диазафосфоринана с фенильными заместителями ($^2J_{PH}$ 16 Гц), для которого определена преимущественно экваториальная ориентация заместителя при фосфоре, позволяет предположить аналогичную конформацию и для диазафосфоринана 13. Соединение 14 имеет типичный для 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов хим. сдвиг, равный -48.95 м.д.. Его ПМР-спектр также типичен для диазадифосфациклооктанов и свидетельствует, что в растворах оно имеет характерную конформацию "кресла-кресла" с экваториальной ориентацией заместителей при атомах фосфора. Небольшие значения КССВ $^2J_{PH}$ в ПМР спектрах 0-5.2 Гц производных соединения 14 - диоксида 15 и дисульфида 16 - свидетельствуют об экваториальной ориентации связей $P=X$ в обоих гетероциклах, имеющих характерную для производных диазадифосфациклооктанов конформацию искаженной "ванны-ванны". Соединение 17 - высокоплавкое твердое вещество, практически нерастворимое в органических растворителях, по данным ИК-спектров и элементного анализа, представляет собой смесь олигомеров, содержащих 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановые фрагменты.

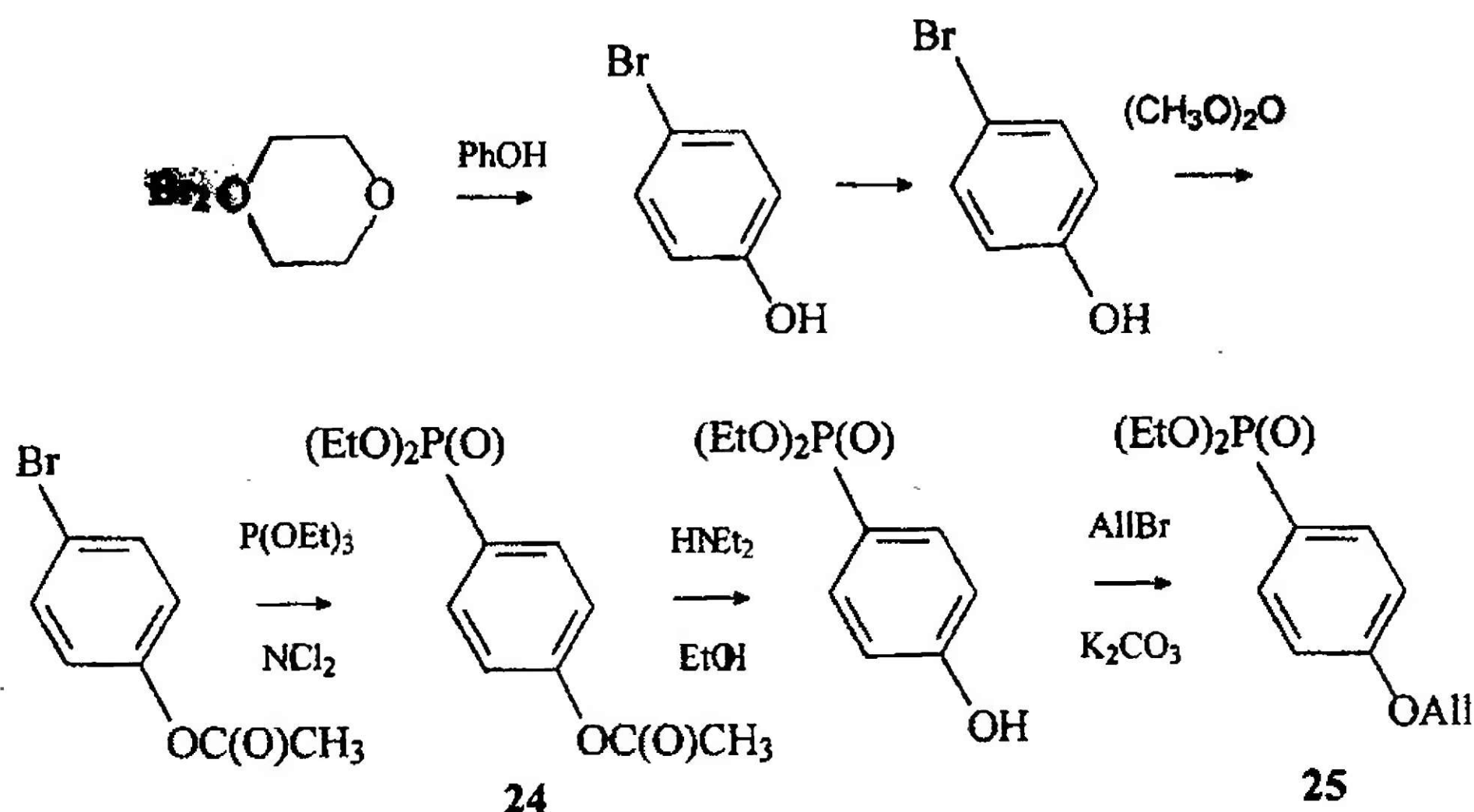
Для синтеза нового разветвленного трифосфина 19 был использовано присоединение-фенилфосфина к аллилфосфонату в присутствии АИБН, протекавшее практически количественно, и последующее восстановление дифосфоната 18. После восстановления аддукта 18 в спектре ЯМР ^{31}P выделенного фосфина 19 имелись два сигнала с хим.сдвигами -26 и -137 м.д. в соотношении 1:2, соответствующие мостиковой третичной и терминальным первичным фосфиногруппам.



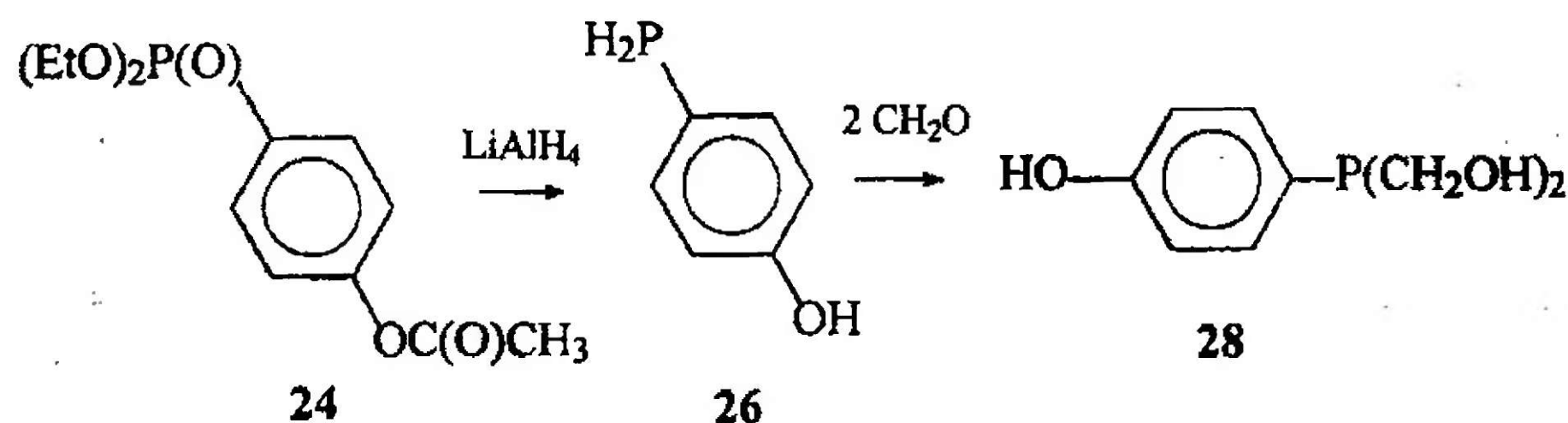
Взаимодействие метилольного производного первичного дифосфина 19 с п-толуидином в соотношении 1:2 привело к образованию смеси олигомеров 23, содержащих несколько диазидифосфациклооктановых фрагментов аналогично соединению 17.

Наличие аллильных групп в аминометилфосфинах предполагало новые возможности их использования. Однако попытки присоединения первичных и вторичных фосфинов по аллильным группам диазфосфоринана 13 и диазидифосфациклооктана 14 оказались неудачными вследствие разрыва гетероциклических фрагментов в присутствии радикальных инициаторов. При проведении реакций сополимеризации этих соединений с метилметакрилатом оказалось, что присутствие 13 не препятствует полимеризации ММА, но сам он практически не встраивается в полимер. Сополимер 14 с ММА хорошо растворим в ацетоне, ДМФА и хуже в бензоле. Достаточно высокая растворимость свидетельствует об образовании линейных цепей полимера. В его ЯМР ^{31}P спектрах фиксируются сигналы диазидифосфациклооктановых фрагментов в области -48 м.д., однако по данным элементного анализа имеются лишь следовые количества фосфора, что также свидетельствует о том, что в полимерную цепь включается лишь незначительная часть соединения 14.

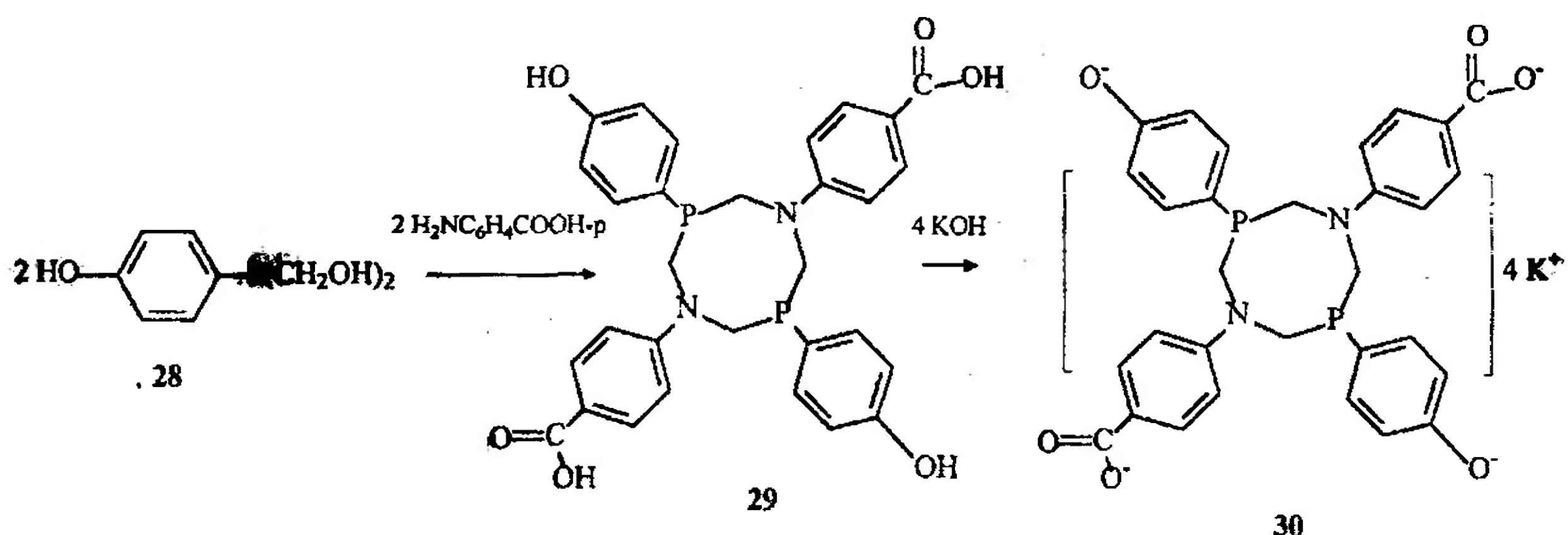
Особый интерес представляли соединения с п-оксифенильным заместителем при атоме фосфора, поскольку можно было ожидать, что они будут растворимы в водных растворах щелочей. По приведенной схеме были синтезированы фосфонаты 24 и 25, восстановленные литийалюминийгидридом до соответствующих фосфинов 26 и 27.



Фосфин **26** был переведен в бис(оксиметил)(п-оксифенил)фосфин **28** реакцией с водным раствором формалина.



Оказалось, что введение донорных заместителей в фенильную группу, непосредственно связанную с фосфором, изменило поведение бис(оксиметил)органилфосфина в реакциях образования аминотетильных производных и при взаимодействии с п-толуидином не фиксировалось образования аминотетилфосфинов. Попытки аминотетилирования фосфина **27** его последовательным взаимодействием с формальдегидом и п-толуидином также не привели к образованию аминотетильных производных. Однако взаимодействие **28** с менее основной п-аминобензойной кислотой привело к образованию соответствующего диазидфосфациклооктана **29**. В его спектре ЯМР ^{31}P имелся один сигнал с хим.сдвигом $\delta_{\text{P}} = -48.32$ м.д.; в ПМР спектре для протонов цикла наблюдается картина, типичная для диазидфосфациклооктанов, имеющих конформацию "кресло-кресло" с экваториальной ориентацией заместителей при атоме фосфора. Оказалось, что соединение **29** растворимо в воде в присутствии четырех эквивалентов KOH и его растворимость выше, чем у ранее синтезированных аналогов с фенильным заместителем при атоме фосфора, что обусловлено присутствием кислых фенольных групп.



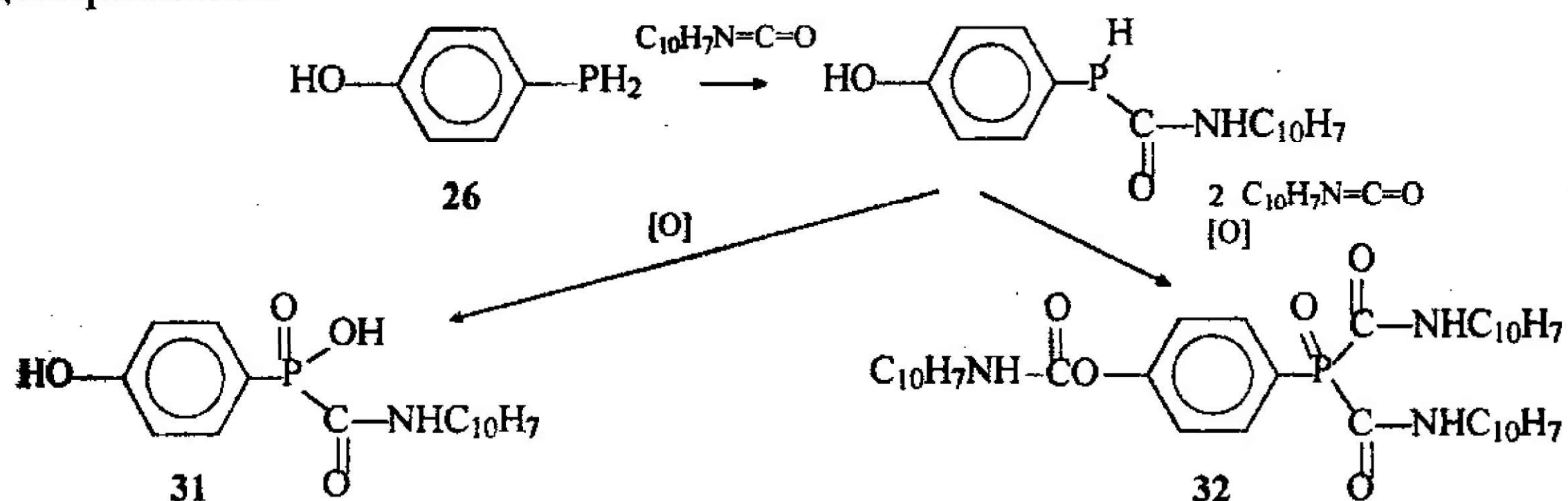
При этом его ЯМР спектры заметно изменяются; в частности, в ПМР спектре исчезают сигналы протонов фенольных и карбоксильных групп, что говорит об образовании в растворе тетракалийевой соли 30.

Таким образом, используя впервые полученные новые функциональнозамещенные первичные фосфины, удалось синтезировать ряд неизвестных ранее функциональнозамещенных аминотилфосфинов и их производных, содержащие аллильные, фенольные и карбоксильные группы. Введение дополнительных заместителей в бензильную группу при атоме фосфора практически не изменило реакционную способность соответствующего бис(оксиметил)органилфосфина по отношению к первичным аминам, а также свойства его аминотильных производных в сравнении с незамещенным бис(оксиметил)бензилфосфином, тогда как введение фенольной гидроксильной группы и аллилокси группы в фенильный заместитель при фосфоре привело к неоднозначному протеканию реакций с ароматическими аминами, не содержащими акцепторных заместителей. Однако использование слабоосновной п-аминобензойной кислоты позволило получить новый водорастворимый диазидифосфациклооктан, представляющий интерес в первую очередь как потенциальный лиганд для синтеза водорастворимых металлокомплексов.

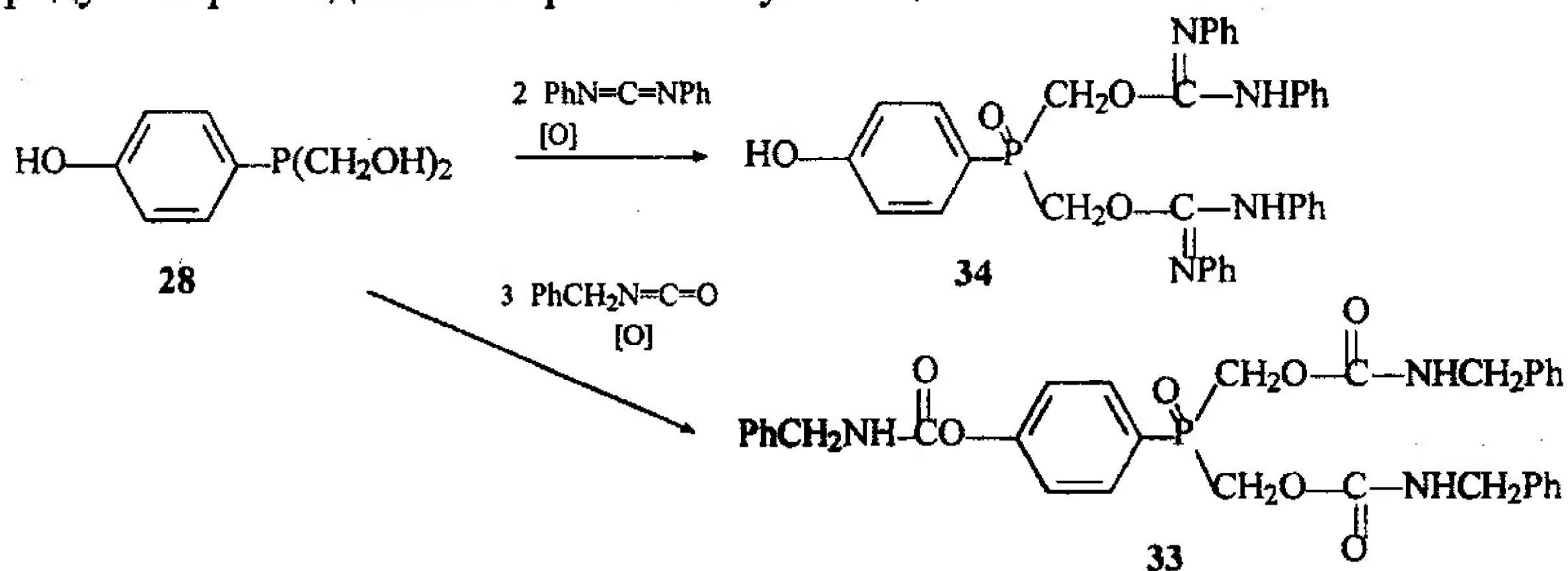
2. Взаимодействие алкилди(оксиметил)фосфинов с гетерокумуленами.

Исследование реакционной способности новых функционализированных бис(оксиметил)органилфосфинов по отношению к азакумуленам представляло интерес как с точки зрения синтеза новых полифункциональных фосфинов и их производных, так и для сравнения реакционной способности различных функциональных групп. При взаимодействии п-гидроксибензилфосфина 26 с одним эквивалентом 1-нафтилизоцианата в спектре реакционной смеси преобладает сигнал моноаддукта - вторичного фосфина с хим. сдвигом -47.68 м.д.; из реакционной смеси были выделены с небольшим выходом кристаллы фосфиновой кислоты 31, образующейся в результате окисления

первоначально образующегося моноаддукта. При добавлении в реакционную смесь еще двух эквивалентов изоцианата происходило исчерпывающее присоединение и при стоянии из реакционной смеси выкристаллизовывался оксид соответствующего аддукта - ди(N-нафтилкарбамоил)(4-нафтилуретанофенил)фосфиноксид **32**. Таким образом, вначале протекает присоединение фосфиногруппы к одной молекуле изоцианата; присоединение фосфино- и фенольной групп к второй и третьей молекулам гетерокумулена происходит практически одновременно.

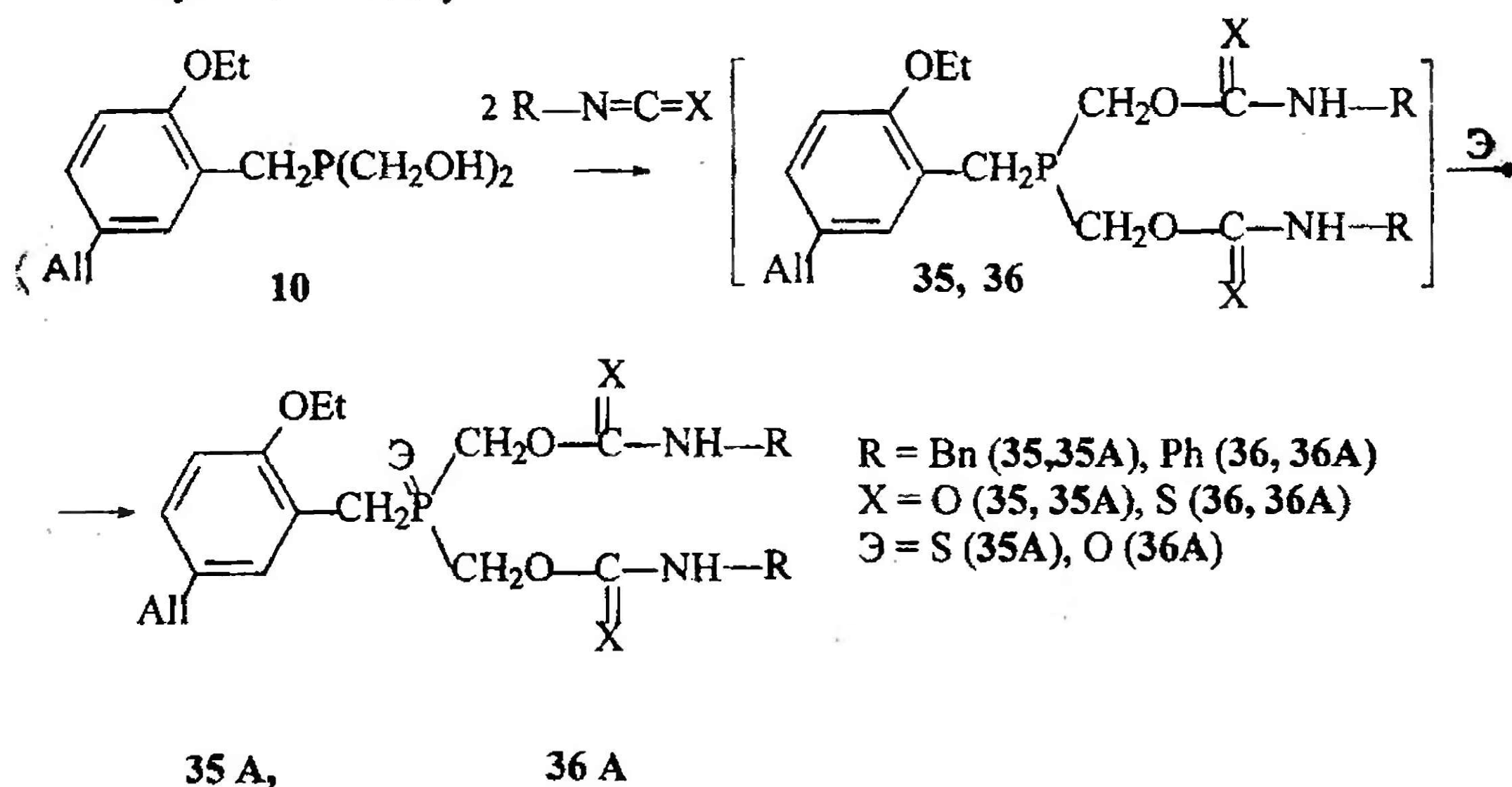


В случае взаимодействия бис(оксиметил)(п-оксифенил)фосфина **28** с нафтилизоцианатом преобладающим процессом оказалась полимеризация гетерокумулена. Однако при его реакции с бензилизоцианатом был выделен кристаллический осадок ди(бензилуретанометил)(4-бензилуретанофенил)фосфиноксида **33**, представляющего собой оксид продукта присоединения трех молекул изоцианата.



В случае реакции с дифенилкарбодиимидом выявилась меньшая реакционная способность фенольной группы. В реакции с карбодиимидом принимают участие лишь оксиметильные группировки, и из реакционной смеси был выделен бис(1,3-дифенилизоомочевинометил)(4-гидроксифенил)фосфиноксид **34**. Сигнал аддукта бис(оксиметил)органилфосфина **10** с двумя молекулами бензилизоцианата **35** фиксировался в спектрах реакционной смеси при -24 м.д., но выделить его удалось только в виде соответствующего сульфида **35А**. При

взаимодействии с фенилизотиоцианатом был выделен оксид соответствующего аддукта состава 2:1 36 А

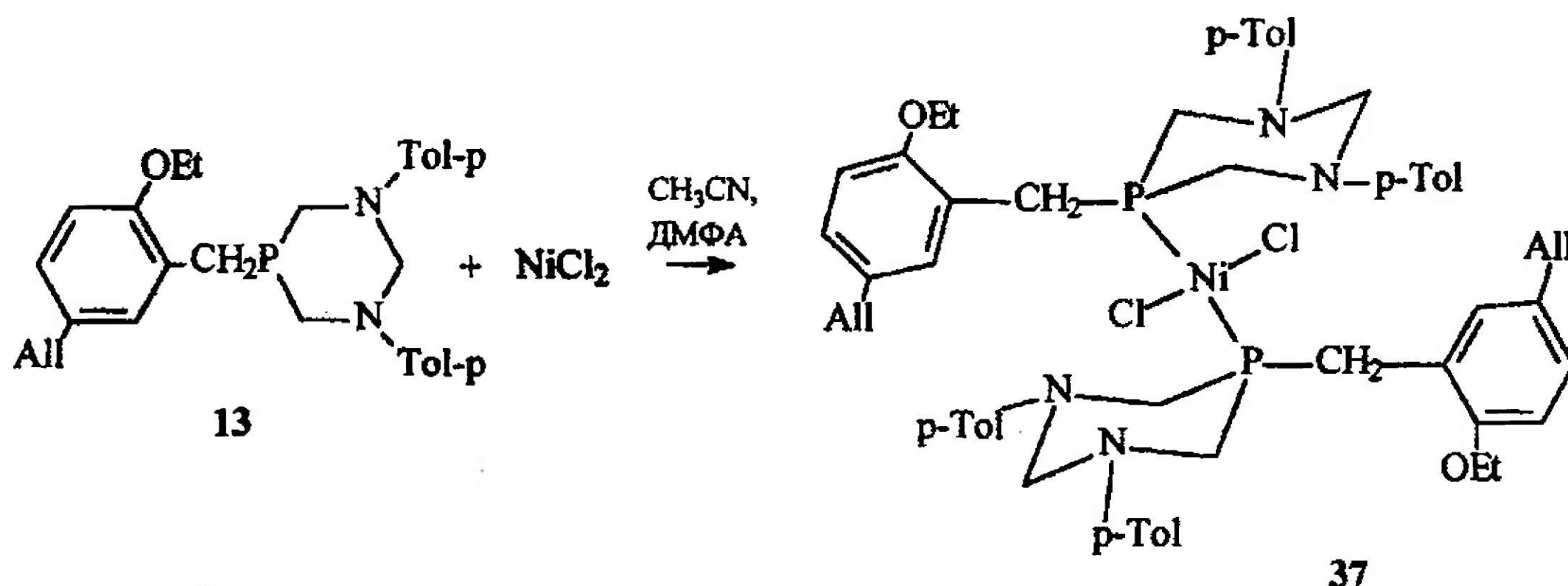


Таким образом, бис(гидроксиметил)органилфосфины легко присоединяются по связи C=N не только изоцианатов, что было известно ранее, но и изотиоцианатов и карбодиимидов. При наличии в исходных фосфинах фенольной группы последняя менее активна по отношению к гетерокумуленам и присоединяется только к изоцианатам.

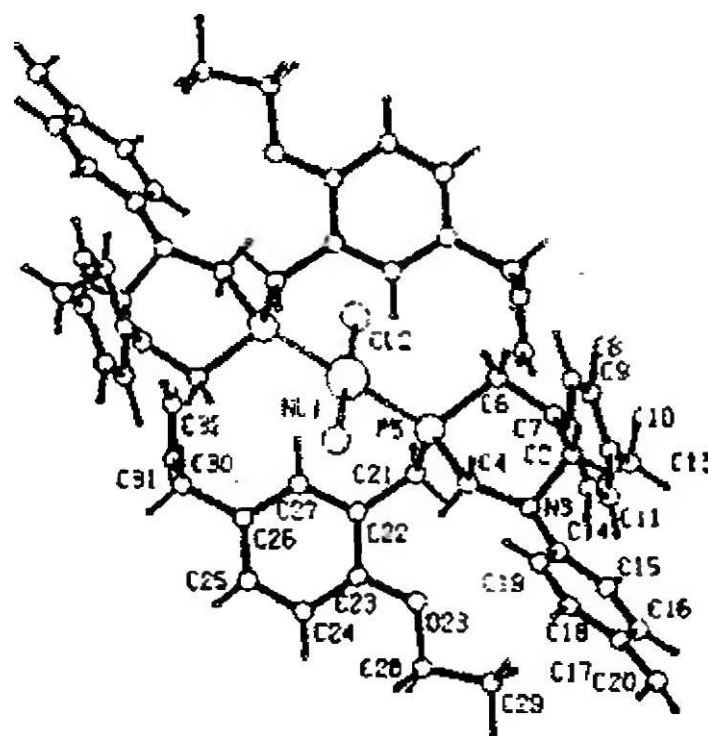
3. Синтез и строение комплексов функциональнозамещенных 1,3,5-диазафосфоринанов и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с солями Ni (II) и Pt (II).

Синтез новых функционализированных циклических аминометилфосфинов позволил исследовать их поведение в реакциях комплексообразования с ионами переходных металлов, наиболее часто используемыми в каталитических системах – Pt (II) и Ni(II). Можно было ожидать, что изменение стерических и электронных свойств заместителей при атомах фосфора аминометилфосфиновых лигандов и введение в них функциональных групп повлияет на строение и на физико-химические свойства комплексов.

Взаимодействием безводного хлорида Ni (II) с 1,3,5-диазафосфоринаном 13 был получен комплекс 37 состава L_2NiCl_2 .

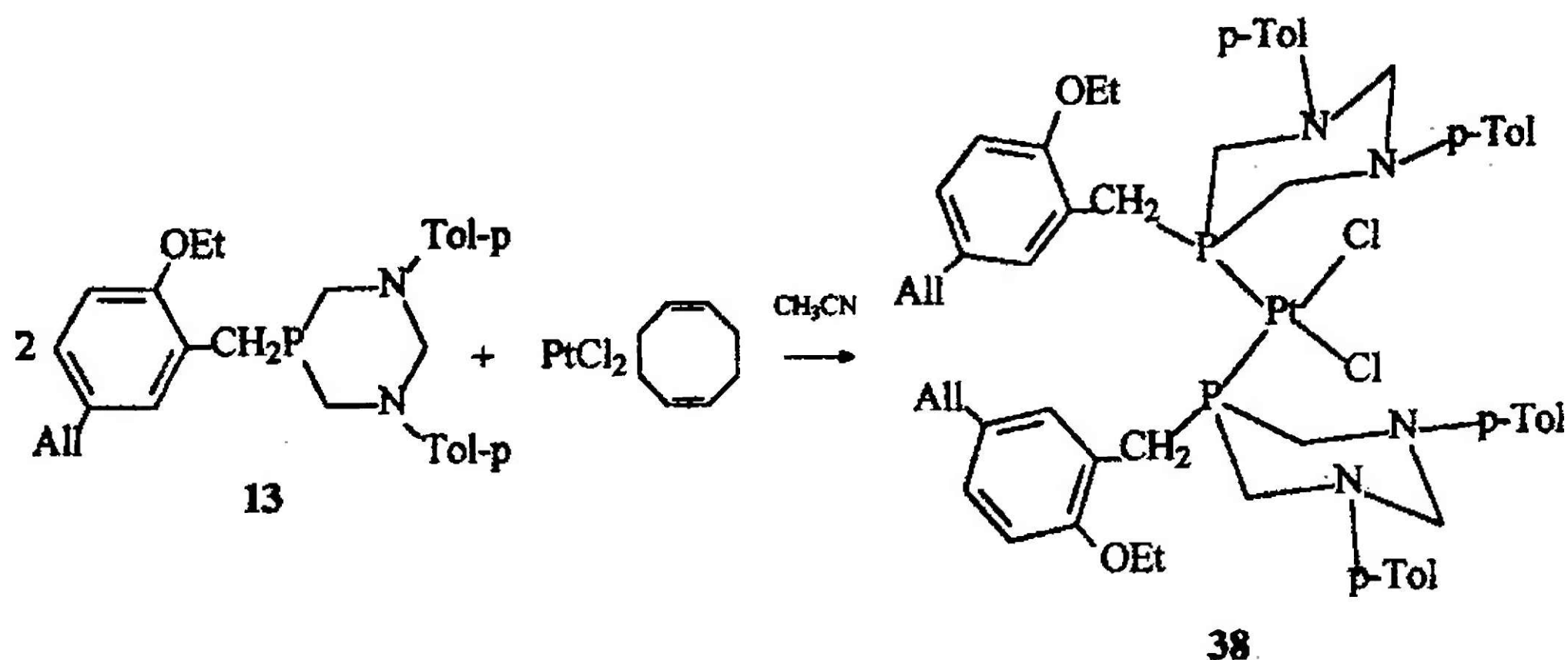


Строение комплекса **37** установлено по данным рентгеноструктурного анализа, показавшим, что данный комплекс является плоско-квадратным и имеет *транс*-конфигурацию центрального иона.

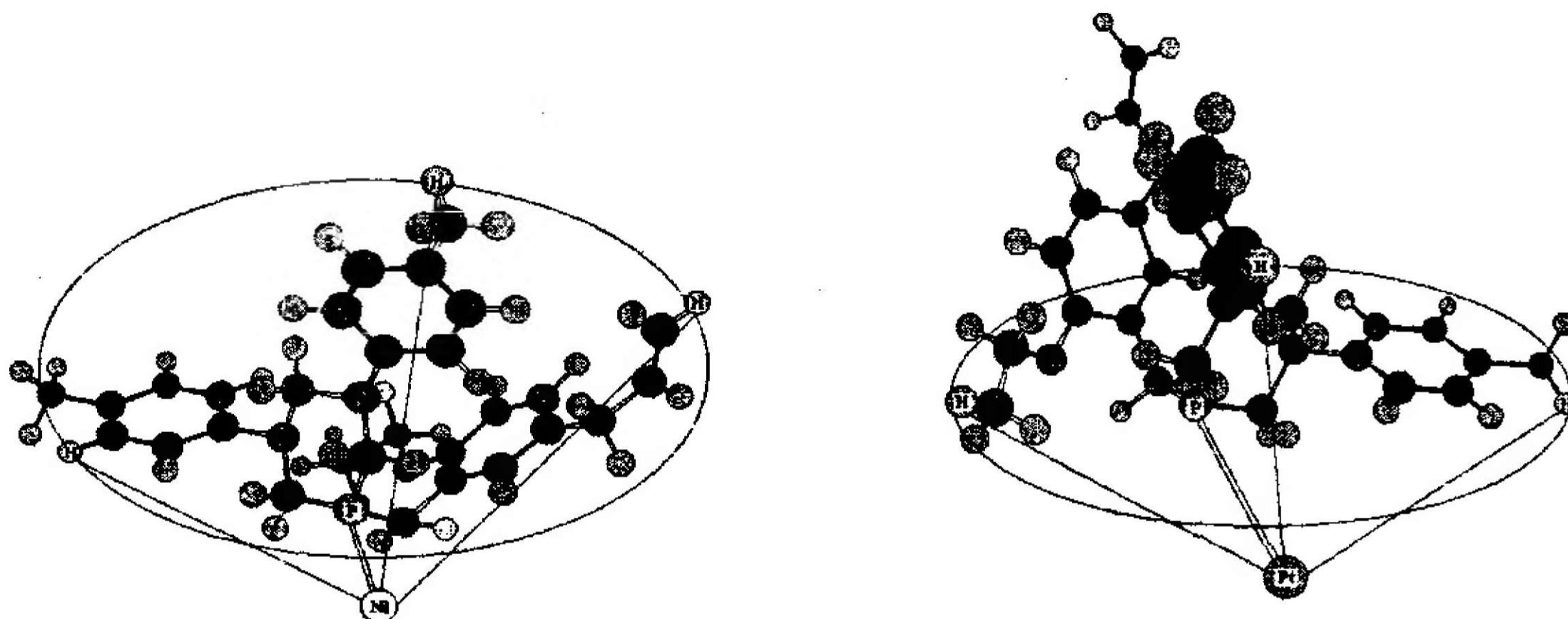


Следует отметить, что для ранее синтезированного комплекса диазафосфоринана с фенильными заместителями при гетероатомах наблюдалась *цис*-конфигурация центрального иона никеля.

При взаимодействии одного эквивалента циклооктадиендихлороплатины (II) с двумя эквивалентами диазафосфоринана **13**, в отличие от предыдущей реакции, образуется плоско-квадратный комплекс состава $L_2PtCl_2 \cdot CH_3CN$ **38**, имеющий *цис*-конфигурацию центрального иона как в кристаллической фазе по данным РСА, так и в растворах ($\delta_P = -3.63$ м.д., $^1J_{Pt-P} = 3400$ Гц).

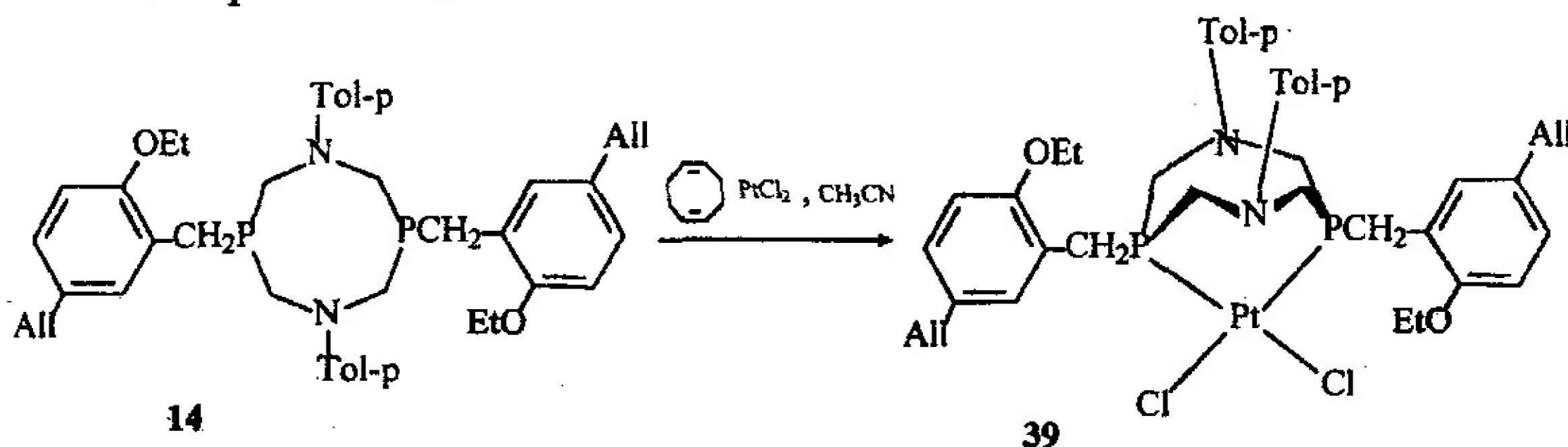


Толмана 1,3,5-диазафосфоринана в никелевом комплексе составляет около 151° . Конический угол для лиганда в платиновом *цис*-комплексе **38** имеет даже несколько большее значение 156° , чем в комплексе **37**, чему способствует иная (перевернутая) ориентация бензильного фрагмента при атоме фосфора в отличие от *транс*-комплекса.

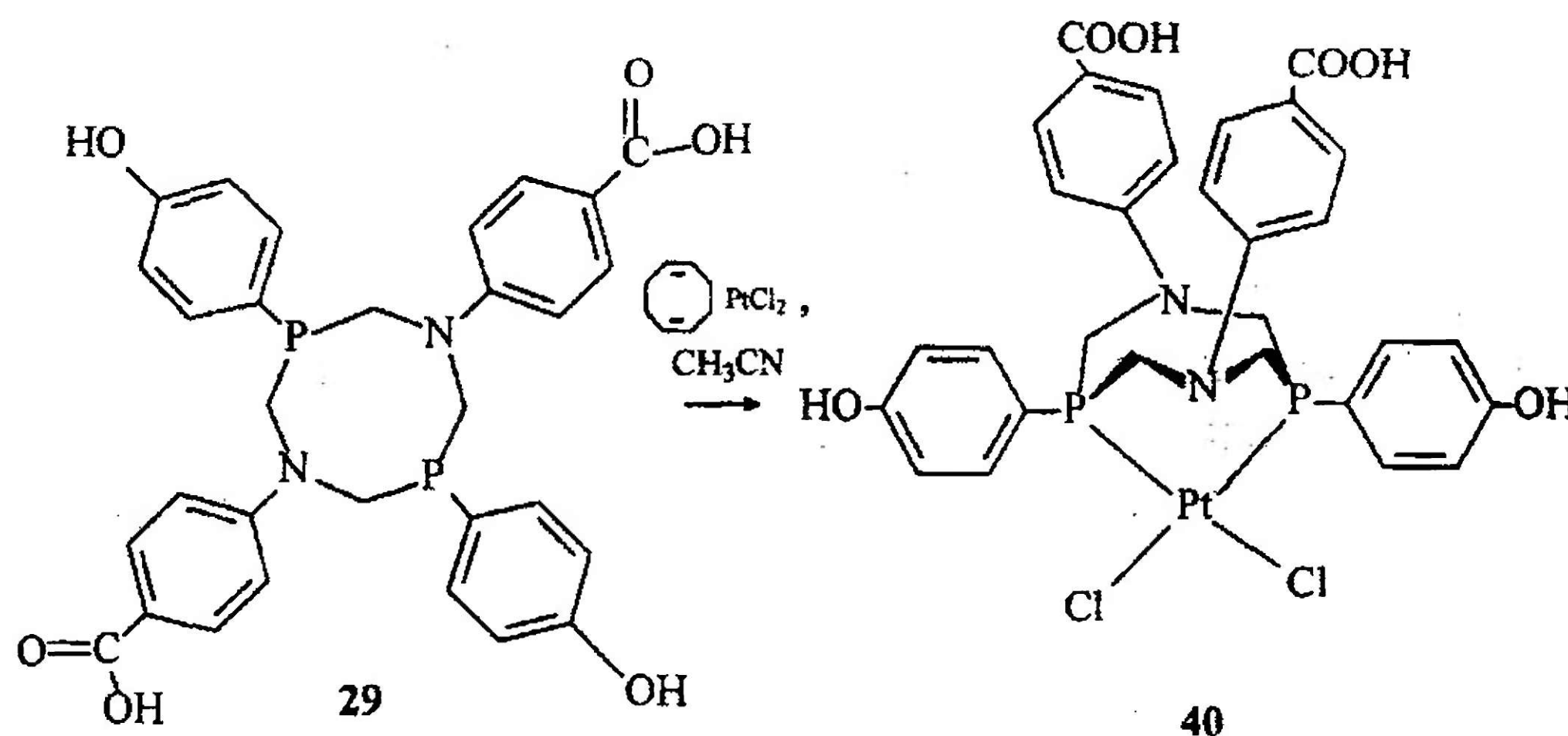


Эти значения являются промежуточными между величинами, характерными для лигандов малого и большого стерического объема, что согласуется с реальным поведением лиганда **13**, т.е. с образованием *транс*-комплексов с малым центральным ионом Ni (II) и *цис*-комплекса с большим ионом Pt (II). Кроме того, реализации *цис* – расположения лигандов при большом значении конического угла способствует заторможенная (анти-перипланарная) конформация гетероциклических фосфиновых лигандов в комплексе по оси P-P, соответствующая минимальному отталкиванию больших по размеру бензильных заместителей, находящихся в энергетически выгодном максимальном удалении друг от друга.

При взаимодействии диазидифосфациклооктана **14** с циклооктадиендихлороплатиной (II) был выделен комплекс **39** состава LPtCl_2 . Спектры ЯМР свидетельствуют о *цис*-конфигурации центрального иона ($\delta_{\text{P}} = -14.07$ м.д., $^1J_{\text{Pt-P}} = 3052$ Гц), т.е. диазидифосфациклооктан выступает в качестве хелатирующего P,P'-бидентатного лиганда. Аллильные группы заместителя при фосфоре не участвуют в комплексообразовании.



При взаимодействии диазидифосфациклооктана **29** с циклооктадиендихлорплатиной (II) образуется комплекс **40**, имеющий по данным ЯМР- спектров аналогичную P,P-хелатную структуру ($\delta_P = -12.58$ м.д., $^1J_{Pt-P} = 3094$ Гц). Структура комплексов **39** и **40** сходна со структурой аналогичных комплексов арилзамещенных диазидифосфациклооктанов, и введение других заместителей к атому фосфора существенно не влияет на нее.



Как и исходный лиганд, комплекс **40** растворим в воде в присутствии щелочи.

Таким образом, изменение заместителей при атомах фосфора циклических аминометилфосфинов более заметно влияет на пространственную структуру металлокомплексов соответствующих 1,3,5-диазафосфоринанов, чем 1,5,3,7-диазидифосфациклооктанов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработаны методы синтеза ранее неизвестных фосфонатов и первичных фосфинов, содержащих аллильные и фенольные группы, а именно - О,О-диэтил-(5-аллил-2-этоксипенил)фосфоната, *n*-аллилоксифенилфосфоната, 5-аллил-2-этоксипенилфосфина, *n*-гидроксифенилфосфина, *n*-аллилоксифенилфосфина.

2. Установлено, что фенилфосфин количественно присоединяется к аллилсодержащим фосфонатам в условиях радикального катализа. Оптимизированы условия реакций; восстановлением одного из аддуктов получен новый разветвленный фосфин - бис(3-фосфинопропил)фенилфосфин.

3. Впервые обнаружена зависимость реакционной способности бис(гидроксиметил)органилфосфинов по отношению к ароматическим аминам от характера заместителя при атоме фосфора: введение донорного заместителя в бензильный фрагмент при атоме фосфора не препятствует

образованию аминометилфосфинов при взаимодействии с аминами, не содержащими электронакцепторных заместителей, тогда как при введении донорных заместителей в *и*-положение фенильной группы при атоме фосфора аминометилирование протекает лишь со слабоосновными ароматическими аминами, такими как *p*-аминобензойная кислота.

4. Обнаружено, что бис(гидроксиметил)органилфосфины легко присоединяются по связи C=N азотсодержащих гетерокумуленов - изоцианатов, изотиоцианатов и карбодиимидов. В случае бис(оксиметил)(*n*-оксифенил)фосфина фенольная группа менее активна по сравнению с оксиметильными и присоединяется только к изоцианатам.

5. Установлено, что для 1,3-ди-*p*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)диазафосфоринанов строение комплексов определяется совокупностью двух факторов - стерического объема лиганда, имеющего промежуточное значение между величинами, характерными для больших и малых фосфиновых лигандов, и эффекта *транс*-влияния, что приводит к образованию *транс*-комплексов с небольшим центральным ионом Ni (II) и значительному искажению углов при атоме Pt (II) в соответствующем *цис*-комплексе 1,3,5-диазафосфоринана.

6. Показано, что при взаимодействии 1,3,5,7-диазадифосфациклооктанов с дихлоридом циклооктадиенплатины образуются *P,P'*-хелатные комплексы с *цис*-конфигурацией центрального иона.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Баймухаметов Ф.З., Балужева А.С. Синтез и строение комплексов 1,3,5-диазафосфоринана и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктана с солями Ni(II) и Pt(II). // Тезисы XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 25-29 июня 2001, Ростов-на-Дону, с. 132-133.

2. Баймухаметов Ф.З., Желтухин В.Ф., Никонов Г.Н., Балужева А.С. Синтез новых фосфонатов, первичных и третичных фосфинов с аллильными заместителями // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых, 3-5 сентября 2001, Саратов, с. 82.

3. Баймухаметов Ф.З., Балужева А.С. Синтез новых фосфинов и *P,N*-гетероциклов на основе фосфонатов, содержащих аллильную группу // Сборник научных статей I Международной конференции по химии гетероциклических соединений, 9-12 октября 2001, Москва, том 2, стр. 30

4. Баймухаметов Ф.З., Балужева А.С. Синтез 1,3-ди-*p*-толил-5-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)-1,3,5-диазафосфоринана и 1,3-ди-*p*-толил-5,7-ди-(5'-аллил-2'-этоксibenзил)-1,5,3,7-диазадифосфациклооктана и их производных // Сборник научных статей I Международной конференции по химии гетероциклических соединений, 9-12 октября 2001, Москва, том 2, стр. 371

5. Баймухаметов Ф.З., Балужева А.С. Соединения обладающие полифункциональными свойствами-фосфорсодержащие гетероциклические 1,3,5-диазафосфоринаны и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны // Тезисы докладов IV научно-практической конференции молодых ученых и специалистов Республики Татарстан, 11-12 декабря 2001, Казань, стр. 154.
6. Баймухаметов Ф.З., Желтухин В.Ф., Никонов Г.Н., Балужева А.С. Синтез новых фосфинов и Р- гетероциклов на основе фосфонатов, содержащих аллильную группу // Ж. общ. химии. (в печати, рег. № 1077)
7. Баймухаметов Ф.З., Желтухин В.Ф., Игнатьева С.Н., Балужева А.С., Никонов Г.Н., Синяшин О.Г. Взаимодействие п-гидроксифенилфосфина и функциональнозамещенных бис(гидроксиметил)фосфинов с гетерокумуленами // Ж. общ. химии. (в печати, рег. № 1320).
8. Баймухаметов Ф.З., Балужева А.С., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Синяшин О.Г. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплексов 1,3-ди-п-толил-5-(5'-аллил 2'-этоксibenзил)-1,3,5-диазафосфоринана с солями Ni(II) и Pt(II) // Ж. общ. химии. (в печати, рег. № 1520)